

1201

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/22695 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 6/00, 39/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09968

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1559/00 14. September 2000 (14.09.2000) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG GMBH  
& CO. KG [AT/AT]; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz  
(AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANEK, Michael  
[AT/AT]; Albert-Schöpfstrasse 18/1, A-4020 Linz (AT).  
SCHITTER, Regina [AT/AT]; Reischekstrasse 2a/17,  
A-4020 Linz (AT). STEINBAUER, Gerhard [AT/AT];  
Lorch 21, A-4470 Enns (AT). SUMMER, Gerald  
[AT/AT]; Kaplanhofstrasse 32, A-4020 Linz (AT).  
HILDEBRAND, Peter [AT/AT]; Vogelfängerweg 48,  
A-4020 Linz (AT).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DSM FINE CHEMICALS  
AUSTRIA NFG GMBH & CO. KG; Klostermann,  
Ingrid, St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TT,  
UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eu-  
ropäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WASHING PROCESS FOR CLEANING POLYMERS CONTAINING N OR AMINO, AMMONIUM OR SPIROBI-  
CYCLIC AMMONIUM GROUPS

(54) Bezeichnung: WASCHVERFAHREN ZUR REINIGUNG VON N- BZW. AMINO-, AMMONIUM- ODER SPIROBICYC-  
LISCHE AMMONIUMGRUPPEN HALTIGEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a washing process for cleaning polymers containing N or amine, ammonium or spirobicyclic ammonium groups, comprising cationic groups containing N, in addition to suitable counterions, whereby the gelled-out polymers are obtained through polymerisation and cross-linking by a) adding a base which is partially or fully deprotonated, b) the partially or fully deprotonated polymers are washed, then c) optionally, are reprotonated in an organic solvent or in an organic solvent/water mixture by adding an acid, whereupon d) optionally, they are washed in an organic solvent or an organic solvent/water mixture in order to shrink the gels and optionally, e) in connection with step c) or d), the steps a) - c) or - d) are repeated.

(57) Zusammenfassung: Waschverfahren zur Reinigung von N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclischen Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, bei welchem die durch Polymerisation und Vernetzung erhaltenen, ausgeleiteten Polymere a) durch Zugabe einer Base teilweise oder zur Gänze deprotoniert, b) die teilweise oder zur Gänze deprotonierten Polymere gewaschen werden, dann c) gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert werden, worauf d) gegebenenfalls zur Schrumpfung der Gele mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch gewaschen wird und gegebenenfalls e) im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. bis d) wiederholt werden.

WO 02/22695 A1



Waschverfahren zur Reinigung von N-bzw. Amino-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppen haltigen Polymeren

Die Erfindung betrifft ein Waschverfahren zur Reinigung von N-bzw. Amino-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppen haltigen Polymeren.

N-bzw. Amino-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppen-haltige Polymere sind Polymere mit kationischen Gruppen und geeigneten Gegenionen, die gegebenenfalls hydrophobe Gruppen enthalten können. Die kationischen Gruppen leiten sich dabei beispielsweise von Aminen oder Ammoniumgruppen ab.

Hydrophobe Gruppen sind beispielsweise N- bzw. Amin- oder Ammoniumgruppenhaltige Seitenketten oder Alkylseitenketten, die durch chemische Reaktion mit dem Polymernetzwerk kovalent verknüpft sind.

Geeignete Polymer sind bereits aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus WO 01/25291, WO 00/32656, WO 00/38664, WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, US 5 624 963, US 5 496 545 u.s.w., bekannt.

Die Herstellung dieser Polymere erfolgt analog dem Stand der Technik, etwa durch Polymerisation der entsprechenden Monomere, wobei die Vernetzung entweder durch Zugabe des Vernetzungsmittels zum Reaktionsgemisch während der Polymerisation oder im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgt. Nach der entsprechenden Gelierzeit werden die erhaltenen Gele gegebenenfalls geschnitten bzw. zerkleinert und gewaschen. Gemäß dem bereits zitierten Stand der Technik erfolgt das Waschen mittels Wasser, Alkohol bzw. Wasser/Alkohol-Gemischen. Der Nachteil der bisher üblichen Waschmethoden liegt, wie Erfahrungswerte sowie Versuche zeigten, einerseits im enorm hohen Alkoholverbrauch und andererseits im äußerst geringen Durchsatz, der auf die starke Quellung des Gels während des Waschvorganges zurückzuführen ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach eine verbesserte Waschmethode für N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltige Polymere zu finden, die einen im Vergleich zum Stand der Technik geringeren Alkoholverbrauch bei erhöhtem Durchsatz gewährleistet.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch ein Waschverfahren gelöst werden, das einen Deprotonierungsschritt oder einen oder mehrere Deprotonierungs- und Reprotonierungsschritte enthält.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Waschverfahren zur Reinigung von N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die durch Polymerisation und Vernetzung erhaltenen, ausgeliierten Polymere

- a) durch Zugabe einer Base teilweise oder zur Gänze deprotoniert,
- b) die teilweise oder zur Gänze deprotonierten Polymere gewaschen werden, dann
- c) gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert werden, worauf
- d) gegebenenfalls zur Schrumpfung der Gele mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösungsmittel / Wassergemisch gewaschen wird und gegebenenfalls
- e) im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. bis d) wiederholt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltige Polymere aufgearbeitet.

Bei diesen Polymeren handelt es sich um Polymere, die beispielsweise in WO 01/25291, WO 00/32656, WO 00/38664, WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, US 5 624 963 und US 5 496 545 beschrieben sind.

Für das erfindungsgemäße Waschverfahren eignen sich insbesondere kationische Polymere. Zu den kationischen Polymeren gehören u.a. solche Polymere, die ein Amin-N-Atom enthalten wie etwa primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder Salze davon, quaternäre Ammoniumgruppen und/oder spirobicyclische Ammoniumgruppen enthalten. Zusätzliche kationische Gruppen beinhalten Amidino, Guanidino, Imino u.s.w.

Das kationische Polymer zeichnet sich dadurch aus, dass es beim physiologischen pH-Wert eine positive Ladung aufweist.

Beispiele für geeignete kationische Polymere beinhalten Polyvinylamine, Polyallylamine, Polydiallylamine, Polyvinylimidazole, Polydiallylalkylamine, Polyethylenimine, u.s.w., sowie Polymere enthaltend die aus beispielsweise WO 00/32656, Seite 7f., WO 98/43653, Seite 4f.; US 5,496,545, Spalte 2 bis 4; US 5,624,963; WO 98/29107 u.s.w. bekannten, sich wiederholenden Einheiten.

Das kationische Polymer kann gegebenenfalls noch mit einem hydrophoben Polymer bzw. einer hydrophoben Komponente, wie etwa in WO 98/43653, WO 99/33452 oder WO 99/22721 u.s.w. beschrieben, kombiniert werden.

Die eingesetzten Polymere sind zudem vernetzt. Die Vernetzung kann dabei bereits während der Polymerisation oder aber auch erst im Anschluss an die Polymerisation durchgeführt werden. Geeignete Vernetzungsmittel beinhalten die aus dem bereits zitierten Literaturstellen bekannten Vernetzungsmittel. Beispiele dafür sind Epichlorhydrin, Succinyldichlorid, Ethylendiamin, Toluoldiisocyanat, Diacrylate, Dimethacrylate, Methylenbisacrylamide, Dichlorethan, Dichlorpropan, u.s.w.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polymere weisen weiters negativ geladene Gegenionen auf. Diese Gegenionen können organische oder anorganische Ionen oder Kombinationen davon sein. Geeignete Gegenionen beinhalten ebenfalls die aus dem bereits zitierten Stand der Technik bekannten Gegenionen. Beispiele für geeignete anorganische Ionen sind Halogenide, insbesondere Chlorid, Phosphate, Phosphite, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Bisulfate, Hydroxide, Nitrate, Persulfate, Sulfite und Sulfide. Beispiele für geeignete organische Ionen sind Acetate, Ascorbate, Benzoate, Lactat, Fumarat, Maleat, Pyruvat, Citrate, Dihydrogen-

citrate, Hydrogencitrate, Propionat, Butyrat, Oxalate, Succinate, Tartrate, Cholate u.s.w..

Die Herstellung der Polymere erfolgt gemäß dem Stand der Technik, etwa wie in WO 99/33452, WO 99/22721, WO 98/43653, US 5 624 963 und US 5 496 545 beschrieben.

Im Anschluss an die Polymerisation, Vernetzung und Gelierzeit erfolgt sodann die erfindungsgemäße Aufarbeitung, der in Gelform erhaltenen Polymere. Das aufzureinigende bzw. zu waschende Gel wird gegebenenfalls vorerst noch zerkleinert bzw. geschnitten.

Das Gel wird sodann im ersten Waschschrift a) bei einer Temperatur von 1 °C bis 100 °C, bevorzugt bei 5 bis 90°C, besonders bevorzugt bei 10 bis 40°C mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser), oder einem polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch und einer zur Deprotonierung geeigneten Base versetzt. Geeignete polare Lösungsmittel sind Formamid, Dimethylformamid (DMF), Acetonitril, Dimethylsulfoxyd (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Es können aber auch Gemische derselben oder Gemische mit Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Wasser verwendet. Geeignete Basen sind Hydroxide, wie etwa NaOH, KOH, LiOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Carbonate, wie etwa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u.s.w.. Bevorzugt wird NaOH, KOH oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  verwendet.

Die zu verwendende Menge an Base unterscheidet sich stark vom jeweiligen Gel, und hängt von der Menge der Gegenionen und vom Grad der gewünschten Deprotonierung ab. Die Gele können zur Gänze oder aber auch nur teilweise deprotoniert werden.

Pro mol Gegenionen werden dabei 0,1 bis 5 mol Base, bevorzugt 0,5 bis 3 mol und besonders bevorzugt 0,7 bis 2 mol Base zugesetzt. Größere Überschüsse an Base können gewünschtenfalls auch eingesetzt werden.

Anschließend wird 1 min bis 5 Stunden, bevorzugt 5 min bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 15 Minuten bis 1,5 Stunden, bevorzugt unter Rühren, suspendiert. Längere Rührzeiten sind gewünschtenfalls auch möglich. Nach dem Setzen lassen wird die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert. Bevorzugt wird bis zur Oberfläche des Gels abfiltriert.

In Schritt b) wird das suspendierte Gel bei einer Temperatur von 1 °C bis 100 °C, bevorzugt bei 5 bis 90°C, besonders bevorzugt bei 10 bis 40°C 1 bis 15-mal, bevorzugt bis 7-mal, mit Wasser, bevorzugt mit VE-Wasser, oder einem polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch gewaschen. Geeignete polare Lösungsmittel sind wiederum Formamid, Dimethylformamid (DMF), Acetonitril, Dimethylsulfoxyd (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Es können aber auch Gemische derselben oder Gemische mit Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Wasser verwendet. Die überstehende Lösung wird jeweils teilweise bis vollständig, bevorzugt bis zur Oberfläche des Gels, abfiltriert. Gegebenenfalls kann während des Schrittes b) zur Aufrechterhaltung der Salzkonzentration bzw. um die Quellung bei den einzelnen Waschschritten möglichst konstant zu halten, am Ende jeder Waschung ein geeignetes Salz, wie etwa NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl oder LiCl u.s.w. zugesetzt werden, sodass eine ca. 0,1 bis 5%ige, bevorzugt 0,2 bis 2%ige Salzlösung entsteht. Durch die Zugabe des Salzes wird eine Schrumpfung des Gels erreicht, so dass eine raschere Absaugung des Waschmediums erfolgen kann.

In Schritt c) wird das Gel gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert.

Geeignete organische Lösungsmittel sind dabei lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole mit 1 bis 3 OH-Gruppen, wie etwa Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol, Hexanol, Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol Cyclohexandiol, Glykol, Glycerin u.s.w., sowie Ketone, wie etwa Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diisopro-

pylketon, Cyclohexanon u.s.w., Nitrile, wie etwa Acetonitril u.s.w. und Ether, wie etwa Tetrahydrofuran, Methyltert.-butylether, Dimethoxyethan, u.s.w.

Bevorzugt werden C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, besonders bevorzugt Isopropanol eingesetzt.

Unter organischem Lösungsmittel sind dabei auch Gemische der oben angeführten Lösungsmittel zu verstehen.

Bevorzugt wird ein organisches Lösungsmittel/Wassergemisch eingesetzt. Das Verhältnis von organischem Lösungsmittel zu Wasser liegt dabei in einem Bereich von 1/99 bis 99/1, bevorzugt von 30/70 bis 95/5 und besonders bevorzugt von 50/50 bis 90/10.

Als Säuren für die Reprotonierung eignen sich alle Mineralsäuren und organische Säuren, die zu den bereits angeführten Gegenionen führen.

Dies sind beispielsweise HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> u.s.w. sowie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Brenztraubensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Propionsäure, Weinsäure u.s.w..

Die Menge an eingesetzter Säure hängt vom gewünschten Reprotonierungsgrad ab, da es möglich ist, das Gel zur Gänze aber auch nur teilweise zu reprotonieren.

Das Gel wird dabei zuerst in dem organischen Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel/Wassergemisch gerührt. Die Rührzeit beträgt dabei wenige Minuten bis mehrere Stunden, bevorzugt 1 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt für 5 bis 30 Minuten. Längere Rührzeiten sind gewünschtenfalls auch möglich. Die Temperatur liegt wiederum zwischen 1 und 100 °C, bevorzugt 5 bis 90°C, besonders bevorzugt 10 bis 40°C. Dann wird mit jener Menge an Säure versetzt, die zur vollständigen oder teilweisen Reprotonierung der Amine im Polymer führt. Anschließend wird die überstehende Lösung wieder teilweise bis vollständig, bevorzugt bis zur Oberfläche des Gels, abfiltriert.

In Schritt d) wird gegebenenfalls zur Schrumpfung des Gels weitere ein bis 10 mal, bevorzugt 1-3 mal, mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen



Lösungsmittel / Wassergemisch im Verhältnis 1/99 bis 99/1, bevorzugt 30/70 bis 95/5 und besonders bevorzugt 50/50 bis 90/10, gewaschen.

Zuletzt wird das Lösungsmittel oder das Lösungsmittel / Wassergemisch abfiltriert, bis ein rieselfähiges Produkt erhalten wird.

Gegebenenfalls können im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. d) 1 bis 5mal, bevorzugt bis 1-3 mal, wiederholt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltige Polymere mit einem im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich geringeren organischen Lösungsmittelverbrauch, der zumeist nur noch 1/5 der bisher üblichen Menge beträgt, bei vergleichsweise deutlich erhöhtem Durchsatz (bis zu einer Verdoppelung des Durchsatzes) gewaschen werden. Weiters ermöglicht das erfindungsgemäße Waschverfahren eine deutlich bessere Abtrennung sämtlicher Verunreinigungen und führt dadurch insbesondere zu einer deutlichen Reduktion des Gehaltes an löslichen Oligomeren bis hinab in den Bereich der Nachweisgrenze ( $< 0,1\%$ ).

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Waschung von Polymeren, die vernetzt sind und kationische N-haltige bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammonium-Gruppen, sowie geeignete Gegenionen enthalten. Bevorzugt wird das Verfahren jedoch zur Waschung von vernetzten Polyallylaminen und Polydiallylaminen eingesetzt.

**Beispiel 1:**

Herstellung eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polydiallylaminhydrochlorids analog dem Stand der Technik und Reinigung durch erfindungsgemäßes Waschverfahren:

**Polymerisation:**

In einem 1 l Schmizo wurden unter Stickstoffatmosphäre 448.5 g VE-Wasser und 192.5 g (1.97 mol) Salzsäure (37.4 %ig) vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von max. 35 °C wurden unter Kühlung mittels Thermokryostaten (10 °C) 191.0 g (1,97 mol) Diallylamin binnen 15 min. zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde mit Salzsäure oder Diallylamin der pH-Wert auf ca. 1.9 bis 2.0 bei 20 °C gestellt.

Nach dem Aufheizen auf ca. 50 °C wurden 2.6 g (0.0096 mol) V-50-Initiator (Azodisobutyramidin Dihydrochlorid) in 26.0 g VE-Wasser gelöst zugegeben, wobei die Reaktionsmischung auf 60 °C innerhalb 1 Stunde erwärmt wurde. Nach 12 Stunden wurden erneut 3.9 g (0.0144 mol) V-50-Initiator in 36.0 g VE-Wasser gelöst zugegeben. Abermals nach 12 Stunden wurden 3.9 g V-50-Initiator in 42.0 g VE-Wasser gelöst zugegeben. Die Ausbeute der wässrigen etwa 27.5 %igen Lösung an Polydiallylamin Hydrochlorid betrug 930 g.

**Vernetzung:**

In einem 4.5 l Schmizo wurden 2000 g (4.116 mol) Polydiallylaminhydrochlorid-Lösung vorgelegt und mit 880 g VE-Wasser unter Rühren und Stickstoffspülung verdünnt. Anschließend wurde bei ca. 5 bis 10 °C mit 94 g (1.175 mol) Natronlauge (50 %ig) auf einen pH-Wert zwischen 10,4 - 10,8 gestellt. Die erhaltene Lösung wurde mindestens 60 Minuten gerührt und währenddessen auf 5°C Innentemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 17.8 g (0.192 mol) Epichlorhydrin versetzt, 30 Minuten bei 5 °C gerührt und anschließend zum Gelieren in ein Plastikgefäß abgelassen. Die Ausbeute betrug 100 % der Theorie. Nach 24 Stunden Gelierzeit wurden durch Schneiden Gelpartikel mit einer Kantenlänge von ca. 2 x 2 x 2 mm hergestellt.

#### Waschen:

In einer Glassinternutsche (13 cm Ø) wurden 150 g geschnittenes Gel (Quader mit ca.  $2 \times 2 \times 2$  mm Kantenlänge) vorgelegt, mit 600 g VE-Wasser und 14 g NaOH (50 %ig) versetzt, 30 bis 40 Minuten lang unter Rühren suspendiert und anschließend nach dem Setzen lassen (ca. 2 min) bis zur Oberfläche abfiltriert. Anschließend wurde das suspendierte Gel ein Mal 30 Minuten lang unter Rühren mit 600 g VE-Wasser gewaschen und bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurde das suspendierte Gel 5 Mal 20 Minuten mit je 600 g VE-Wasser gerührt, wobei nach dieser 20 Minuten andauernden Rührzeit je Waschschrift 3 g NaCl dazugegeben wurden (ca. 0.5 %ige NaCl Lösung). Es wurde jeweils weitere 10 Minuten gerührt und wieder bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurden die Gelpartikelchen 15 Minuten mit 600 g Isopropanol / VE-Wasser (90/10 w/w) gerührt, wobei nach Zugabe von 11.6 ml konzentrierter HCl (37,4 %ig) weitere 20 Minuten gerührt (bis der pH-Wert der Waschlösung neutral oder leicht basisch war) und bis zur Oberfläche abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Gel zwei Mal 30 Minuten mit 250 g Isopropanol / VE-Wasser (75/25 w/w) gerührt und abfiltriert, bis das feuchte Produkt rieselfähig war. Man erhielt 68 g feuchtes Rohgel mit einem Trockensubstanzgehalt von 34 %.

#### Beispiel 2:

Herstellung eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polyallylaminhydrochlorides analog dem Stand der Technik und Reinigung durch erfindungsgemäßes Waschverfahren:

#### Vernetzung:

In einem 4.5 l Schmizo wurden 1500 g (8.02 mol) einer wäßrigen 50 %igen Polyallylaminhydrochlorid-Lösung (Fa. Salsbury Chemicals) vorgelegt und mit 1995 g VE-Wasser unter Rühren und Stickstoffspülung verdünnt. Anschließend wurde bei 10 °C mit 449 g (5.613 mol) Natronlauge (50 %ig) auf einen pH-Wert zwischen 10,3 - 10,6

gestellt. Die erhaltene Lösung wurde 60 Minuten gerührt und währenddessen auf 5°C Innentemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 69.77 g (0.75 mol) Epichlorhydrin versetzt, 30 Minuten bei 5 °C gerührt und anschließend zum Gelieren in ein Plastikgefäß abgelassen. Die Ausbeute betrug 100 % der Theorie. Nach 24 Stunden Gelierzeit wurden durch Schneiden Gelpartikel mit einer Kantenlänge von ca. 2 x 2 x 2 mm hergestellt.

#### Waschen:

In einer Glassinternutsche (18 cm Ø) wurden 563 g geschnittenes Gel (Quader mit ca. 2 x 2 x 2 mm Kantenlänge) vorgelegt, mit 1500 g VE-Wasser und 27 g NaOH (50 %ig) versetzt, 30 bis 40 Minuten lang unter Rühren suspendiert und anschließend nach dem Setzen lassen (ca. 2 min) bis zur Oberfläche abfiltriert. Anschließend wurde das suspendierte Gel ein Mal 30 Minuten lang unter Rühren mit 1500 g VE-Wasser gewaschen und bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurde das suspendierte Gel 5 Mal 20 Minuten mit je 1500 g VE-Wasser gerührt, wobei nach dieser 20 Minuten andauernden Rührzeit je Waschschrift 7.5 g NaCl dazugegeben wurden (ca. 0.5 %ige NaCl Lösung). Es wurde jeweils weitere 10 Minuten gerührt und wieder bis zur Oberfläche abfiltriert. Danach wurden die Gelpartikelchen 15 Minuten mit 1400 g Isopropanol / VE-Wasser (80/20 w/w) gerührt, wobei nach Zugabe von 24 ml konzentrierter HCl (37,4 %ig) weitere 20 Minuten gerührt (bis der pH-Wert der Waschlösung neutral oder leicht basisch war) und bis zur Oberfläche abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Gel einmal 30 Minuten mit 900 g Isopropanol / VE-Wasser (80/20 w/w) gerührt und abfiltriert, bis das feuchte Produkt rieselfähig war. Man erhielt 255 g feuchtes Rohgel mit einem Trockensubstanzgehalt von 35 %.

## Patentansprüche

1. Waschverfahren zur Reinigung von N- bzw. Amin-, Ammonium oder spirobicyclischen Ammoniumgruppenhaltigen Polymeren, enthaltend kationische N-haltige Gruppen, sowie geeignete Gegenionen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Polymerisation und Vernetzung erhaltenen, ausgelagerten Polymere
  - a) durch Zugabe einer Base teilweise oder zur Gänze deprotoniert,
  - b) die teilweise oder zur Gänze deprotonierten Polymere gewaschen werden, dann
  - c) gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel/Wassergemisch durch Zugabe einer Säure reprotoniert werden, worauf
  - d) gegebenenfalls zur Schrumpfung der Gele mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösungsmittel / Wassergemisch gewaschen wird und gegebenenfalls
  - e) im Anschluss an Schritt c) oder d) die Schritte a) bis c) bzw. bis d) wiederholt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als N- bzw. Amin-, Ammonium- oder spirobicyclische Ammoniumgruppenhaltige Polymere vernetzte, kationische Polymere eingesetzt werden, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder Salze davon, quaternäre Ammoniumgruppen und/oder spirobicyclische Ammoniumgruppen, Amidinogruppen, Guanidinogruppen oder Iminogruppen, sowie negativ geladene anorganische und/oder organische Gegenionen aus der Gruppe der Halogenide, Phosphate, Phosphite, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Bisulfate, Hydroxide, Nitrate, Persulfate, Sulfite und Sulfide, Acetate, Ascorbate, Benzoate, Lactate, Fumarate, Maleate, Pyruvate, Citrate, Dihydrogencitrate, Hydrogencitrate, Propionate, Butyrate, Oxalate, Succinate, Tartrate und

Cholate enthalten, wobei die kationischen Polymere gegebenenfalls mit hydrophoben Polymeren bzw. Komponenten kombiniert sein können.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymere vernetzte Polyvinylamine, Polyallylamine, Polydiallylamine, Polyvinylimidazole, Polydiallylalkylamine oder Polyethylenimine mit geeigneten Gegenionen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Waschschrift a) das gegebenenfalls vorher zerkleinerte bzw. geschnittene Gel bei einer Temperatur von 1 bis 100°C mit Wasser oder mit einem polaren Lösungsmittel aus der Gruppe Formamid, Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylsulfoxyd und Hexamethylphosphorsäuretriamid oder mit einem Gemisch derselben oder mit einem Gemisch mit Wasser und einer zur Deprotonierung geeigneten Base aus der Gruppe NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, versetzt wird, wobei pro mol Gegenion 0,1 bis 5 mol Base zugesetzt werden, anschließend 1 min bis 5 Stunden suspendiert wird und nach dem Setzen lassen die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) das suspendierte Gel bei einer Temperatur von 1 bis 100°C 1 bis 15 mal mit Wasser oder mit einem polaren Lösungsmittel aus der Gruppe Formamid, Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylsulfoxyd und Hexamethylphosphorsäuretriamid oder mit einem Gemisch derselben oder mit einem Gemisch mit Wasser gewaschen und jeweils die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert wird, wobei gegebenenfalls zur Aufrechterhaltung der Salzkonzentration am Ende jeder Waschung ein geeignetes Salz zugesetzt werden kann, sodass eine 0,1 bis 5%ige Salzlösung erhalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) als organisches Lösungsmittel lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole mit 1 bis 3 OH-Gruppen aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol, Hexanol, Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclohexandiol, Glykol, Glycerin, sowie Ketone aus der Gruppe Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon, oder Nitrile und Ether aus der Gruppe Tetrahydrofuran, Methyltert.-butylether, Dimethoxyethan oder Gemische derselben verwendet werden, wobei im Falle von Lösungsmittel/Wassergemischen das Verhältnis in einem Bereich von 1/99 bis 99/1 liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) zur Reprotonierung Mineralsäuren oder organische Säuren eingesetzt werden, die zu den ursprünglich im Polymer vorhandenen Gegenionen führen.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt c) das Gel zuerst in dem organischen Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel/Wassergemisch für wenige Minuten bis zu mehreren Stunden bei 1 bis 100°C gerührt wird, dann mit jener Menge an Säure versetzt wird, die zur teilweisen bis vollständigen Reprotonierung führt, worauf die überstehende Lösung teilweise bis vollständig abfiltriert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) gegebenenfalls weitere 1 bis 10 mal mit dem organischen Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel/Wassergemisch gewaschen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beendigung des Waschverfahrens das organische Lösungsmittel oder das Lösungsmittel/Wassergemisch abfiltriert wird, bis ein rieselfähiges Produkt erhalten wird.





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten 1 Application No  
PCT/EP 01/09968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F6/00 C08L39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 33452 A (GELTEX PHARMA INC) 8 July 1999 (1999-07-08) cited in the application abstract; claims; example 1	1-10
A	DE 39 08 803 A (BASF AG) 20 September 1990 (1990-09-20) abstract; claims page 2, line 23 - line 34 page 3, line 18 - line 33	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2002

Date of mailing of the international search report

23/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 01/09968

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9933452	A	08-07-1999	US	5929184 A	27-07-1999
			AU	2012399 A	19-07-1999
			WO	9933452 A2	08-07-1999
DE 3908803	A	20-09-1990	DE	3908803 A1	20-09-1990
			WO	9011304 A1	04-10-1990

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In Aktenzeichen

PCT/EP 01/09968

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08F6/00 C08L39/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 33452 A (GELTEX PHARMA INC) 8. Juli 1999 (1999-07-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 1	1-10
A	DE 39 08 803 A (BASF AG) 20. September 1990 (1990-09-20) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 2, Zeile 23 - Zeile 34 Seite 3, Zeile 18 - Zeile 33	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Januar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Inter

les Aktenzeichen

PCT/EP 01/09968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9933452	A	08-07-1999	US	5929184 A	27-07-1999
			AU	2012399 A	19-07-1999
			WO	9933452 A2	08-07-1999
DE 3908803	A	20-09-1990	DE	3908803 A1	20-09-1990
			WO	9011304 A1	04-10-1990